

AN 1970:426251 CAPLUS
 DN 73:26251
 ED Entered STN: 12 May 1984
 TI Hardening of polyepoxy compounds in the presence of
 castor oil as elasticator
 IN Kubens, Rolf
 PA Farbenfabriken Bayer A.-G.
 SO Ger. Offen., 8 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DT Patent
 LA German
 IC C08G
 CC 36 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 1804364	A	19700521	DE 1968-1804364	19681022
	<u>CH 508682</u>	A	19710615	CH 1969-508682	19691021
	BE 740643	A	19700401	BE 1969-740643	19691022
	FR 2021258	A1	19700717	FR 1969-36253	19691022
PRAI	DE 1968-1804364	A	19681022		

CLASS

	PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
	DE 1804364	IC	C08G
	FR 2021258	IPCI	C08G0030-00; C08G0051-00 [ICA]; C08G0053-00 [ICA]
AB	<u>Castor oil (I)</u> was used as a plasticizer in hardening epoxy compns. to give products with increased extensibility on elongation and pliability on bending. <u>Thus</u> 100 parts <u>bisphenol A diglycidyl ether</u> and <u>50 parts I</u> were mixed at 80° and subsequently 80 parts <u>hexahydrophthalic anhydride</u> and 1 part <u>PhCH2NMe2</u> were added. The mixture was heated 5 hr at 80° and 5 hr at 120° to give a slightly yellow, transparent, and tenacious-elastic molding, which showed 11% elongation and 600 kg/cm2 tensile strength.		
ST	polyepoxides castor oil plasticizer; castor		
IT	oil plasticizer; plasticizer castor oil; hardening epoxy compns		
IT	Plasticizers		
	(castor oil, for epoxy resins)		
IT	Resins, epoxy, uses and miscellaneous		
	RL: USES (Uses)		
	(crosslinking agents for, hexahydrophthalic		
	anhydride as, in presence of castor oil plasticizers)		
IT	Crosslinking		
	(of epoxy resins, with hexahydrophthalic anhydride		
	in presence of castor oil plasticizers)		
IT	Castor oil		
	RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)		
	(plasticizers, for epoxy resins)		
IT	85-42-7		
	RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)		
	(crosslinking by, of epoxy resins in presence of		
	castor oil plasticizers)		
IT	1675-54-3		
	RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)		
	(crosslinking of, with hexahydrophthalic anhydride in presence of		
	castor oil plasticizers)		

DERWENT-ACC-NO: 1970-29553R

DERWENT-WEEK: 197017

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Castor oil as a plasticiser for hardened epoxy resins

PATENT-ASSIGNEE: FARBENFAB BAYER AG[FARB]

PRIORITY-DATA: 1968DE-1804364 (October 22, 1968)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
BE 740643 A		N/A	000	N/A
CH 508682 A		N/A	000	N/A
<u>DE 1804364 A</u>		N/A	000	N/A

ABSTRACTED-PUB-NO: BE 740643A

BASIC-ABSTRACT:

Epoxy resins having more than one epoxy group per mol. are plasticised with castor oil and hardened. The products exhibit good flexibility, heat stability and water resistance.

TITLE-TERMS: CASTOR OIL PLASTICISED HARDEN EPOXY RESIN

DERWENT-CLASS: A21

CPI-CODES: A05-A01B; A08-P08;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 01- 075 106 154 155 157 174 199 220 221 226 273 299 315 331
336 341 359 37& 37- 400 45- 473 516 523 532 533 535 541 551 560 563 567 573 597
600 609 720 721 725



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Klassifikation: C 08 g 30/10

Gesuchsnummer: 15725/69

Anmeldungsdatum: 21. Oktober 1969, 18 Uhr

Priorität: Bundesrepublik Deutschland,
22. Oktober 1968
(P 1804364.6)

Patent erteilt: 15. Juni 1971

Patentschrift veröffentlicht: 30. Juli 1971

M

HAUPTPATENT

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Bundesrepublik Deutschland)

Verfahren zum Härten von Epoxyverbindungen

Dr. Rolf Kubens, Odenthal/Hahnenberg (Bundesrepublik Deutschland), ist als Erfinder genannt worden

1

Es ist bekannt, Epoxyverbindungen, die pro Molekül mehr als eine Epoxygruppe enthalten, durch Reaktion mit Härtungsmitteln in gehärtete Produkte umzuwandeln. Als Härtungsmittel werden hauptsächlich cyclische Dicarbonsäureanhydride, wie Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid und Methylendomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, oder Polyamine, wie z. B. Diäthylentriamin, sowie Polyamidamine verwendet.

Für viele Anwendungen weisen die mit den genannten Härtungsmitteln gehärteten Epoxyverbindungen eine zu geringe Elastizität auf. Insbesondere sind die Schlagzähigkeiten, die bei Biegebeanspruchungen zerstörungsfreien Verformungen und die bei Zugbeanspruchungen auftretenden Dehnungen, die das Material ohne Rissbildung oder Bruch zulässt, zu gering.

Es wurde daher vorgeschlagen, den Epoxyverbindungen Flexibilisatoren hinzuzusetzen, die die Elastizität verbessern sollen. Als Flexibilisatoren wurden Polyäther des Äthylglykols oder Propylenglykols, Polysulfide z. B. aus Äthylenchlorid und Natriumsulfid herstellbar, sowie Polyester genannt.

Diesen Stoffen haften jedoch verschiedene Nachteile an, die die allgemeine Brauchbarkeit einschränken. So zeigen die mit Polyäthern flexibilisierten gehärteten Epoxyverbindungen infolge der Anhäufung von Äthersauerstoffatomen eine Empfindlichkeit gegenüber Wasser, Polysulfide ergeben häufig Geruchsbelästigungen, während Polyester entweder eine zu hohe Viskosität aufweisen oder eine zu starke Herabsetzung der Wärmeformbeständigkeit ergeben.

Die beschriebenen Nachteile werden weitgehend vermieden, wenn man als Flexibilisator Rizinusöl verwendet. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Härten von Epoxyverbindungen mit mehr als einer Epoxygruppe pro Molekül unter Zu-

2

satz eines Flexibilisators, dadurch gekennzeichnet, dass als Flexibilisator Rizinusöl verwendet wird.

Rizinusöl besitzt eine niedrige Viskosität, einen konstanten Gehalt von 5 % Hydroxyl und weist einen hydrophoben Charakter auf. Die Geruchsbeeinflussung der Mischung aus Epoxyverbindung und Härtungsmittel ist äusserst gering. Die mit Zusatz von Rizinusöl als Flexibilisator gehärteten Epoxyverbindungen zeigen eine grosse Dehnbarkeit bei Zugbeanspruchungen und Biegsamkeit bei Biegebeanspruchungen. Nach Lagerung in Wasser nehmen sie nur wenig an Gewicht zu.

Als Epoxyverbindungen mit mehr als einer Epoxygruppe pro Molekül kommen für die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens die gleichen in Betracht, die nach dem Stand der Technik gehärtet werden können. Als Beispiele seien genannt:

Polyglycidyläther aus mehrwertigen Phenolen, wie 4,4'-Dioxy-Diphenyldimethylmethan, Polyglycidyläther aus mehrwertigen Alkoholen, wie 1,4-Butandiol, Polyglycidyläther aus mehrwertigen Thiolen, wie Bis-mercaptomethylbenzol; basische Epoxyverbindungen, wie die Bis-N-glycidyl-Verbindung des N,N'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethans; Glycidylester von Di- und Polycarbonsäuren, wie Phthalsäurediglycidylester, Hexahydrophthalsäurediglycidylester; N,N'-Diepoxypropyloxamid und höhere Homologe; Cyanursäure-triglycidylester und andere Di- und Triepoxide auf s-Triazinbasis; Epoxidierungsprodukte von mehrfach ungesättigten Verbindungen, wie vegetabilischen Ölen und deren Umwandlungsprodukten, Epoxidierungsprodukten von Di- und Polyolefinen, wie Butadien, Vinylcyclohexen, 1,5-Cyclooctadien, 1,5,9-Cyclododecatrien, ungesättigten Polymerisaten und Mischpolymerisaten, wie Polybutadien, Polyisopren, Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten, Divinylbenzol, Dicyclopentadien, ungesättigte Polyester, ferner Epoxidierungsprodukte, welche durch Diels-Al-

der-Addition zugänglich sind, wie z. B. durch Epoxidierung von Cyclohexen- und Cyclopentenderivaten.

Als Polyepoxidverbindungen kommen auch Polymerisate und Mischpolymerisate von ungesättigten Monoepoxiden, wie z. B. Glycidylmethacrylat, Vinyl- und Allyl-epoxi-stearat, Vinylglycidäther, Divinylbenzomonoeoxid, 3,4-Epoxy-cyclohexancarbonsäure-allyl-ester, in Frage.

Die Zusatzmenge des Rizinusöls richtet sich nach dem gewünschten Flexibilisierungsgrad. Im allgemeinen werden 1 bis 200 Gewichtsteile Rizinusöl, bezogen auf 100 Gewichtsteile Epoxyverbindungen, vorzugsweise 20 bis 150 Gewichtsteile hinzugegeben. Im Normalfall gibt man das Rizinusöl zuerst zur Epoxyverbindung und verrührt bei normaler oder erhöhter Temperatur bis zur Erzielung einer homogenen Mischung und gibt das Härtungsmittel danach unter Rühren hinzu. Man kann auch das Härtungsmittel zuerst mit dem Rizinusöl verrühren und anschließend die Epoxyverbindung hinzugeben. Als Härtungsbeschleuniger können an sich bekannte Katalysatoren, wie tert. Amine, Bortrifluorid und seine Addukte mit Alkoholen, Äthern und Aminen sowie Metallkatalysatoren eingesetzt werden.

Ferner können Füllstoffe, wie z. B. Quarzmehl, Farbstoffe, Verstärkerstoffe, wie z. B. Glasfasern oder -gewebe, Asbestschnitzel oder Glimmer vor der Härtung zugesetzt werden, um die Eigenschaften der gehärteten Produkte zu variieren. Es ist auch möglich, dem Gemisch aus Epoxyverbindung, Rizinusöl, Härtungsmittel und gegebenenfalls sonstigen Zusatzmitteln vor der Härtung Lösungsmittel hinzuzusetzen, um beispielsweise die Viskosität zu erniedrigen.

Beispiel 1

100 Gewichtsteile des Diglycidyläthers des 4,4'-Dihydroxydiphenyldimethylmethan werden mit 50 Gewichtsteilen Rizinusöl bei 80° C verrührt und anschließend mit 80 Gewichtsteilen Hexahydrophthalsäureanhydrid und 1 Gewichtsteil Dimethylbenzylamin vermischt. Die Mischung wird in eine mit Trennmittel versehene Metallform gegossen, die 5 Stunden auf 80° C und anschließend 5 Stunden auf 120° C erhitzt wird. Es entsteht ein schwach gelb gefärbtes, transparentes Formteil, das zähelastisch ist und bei einer Zugfestigkeit von 600 kp/cm² eine Dehnung von 11 % aufweist. Die Wasseraufnahme nach DIN 53 471 Methode A beträgt 0,4 %.

Beispiel 2

100 Gewichtsteile der Epoxyverbindung des Beispiels 1 werden, wie dort beschrieben, jedoch mit 100 Gewichtsteilen Rizinusöl, 80 Gewichtsteilen Hexahydrophthalsäureanhydrid, 1 Gewichtsteil Dimethylbenzylamin und zusätzlich 560 Gewichtsteilen Quarzmehl bei 80° C vermischt, wobei das Vermischen im Vakuum von 10 Torr erfolgt, um die mit dem Quarzmehl eingeschleppte Luft zu entfernen. Im übrigen wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, verfahren.

Es entsteht ein blasenfreies, undurchsichtiges, grau gefärbtes Formteil, das beim Zugversuch trotz des hohen Füllstoffgehaltes von 66,6 % eine Dehnung von 20 % aufweist. Die Wasseraufnahme nach DIN 53 471 Methode A beträgt 0,20 %.

Beispiel 3

100 Gewichtsteile Hexahydrophthalsäurediglycidylester werden mit 100 Gewichtsteilen Hexahydrophthal-

säureanhydrid, 100 Gewichtsteilen Rizinusöl, 540 Gewichtsteilen Quarzmehl, 50 Gewichtsteilen Titandioxid und 1 Gewichtsteil Dimethylanilin bei 75° C am Rührwerk bei einem Vakuum von 12 Torr vermischt. Mit der so erhaltenen Giessharzmasse wird ein Strang aus Glasrovings, an dessen Enden Metallarmaturen befestigt sind, in einer Metallform umgossen und bei 120° C während 15 Stunden zu einem Hängeisolator ausgehärtet.

Der erhaltene Isolator ist mechanisch äusserst widerstandsfähig. Beim Zugversuch zeigt er keinerlei Rissbildung vor dem Bruch des Glasseidenstranges.

Beispiel 4

100 Gewichtsteile N-Bis-(2,3-epoxypropyl)-anilin, 100 Gewichtsteile Rizinusöl, 120 Gewichtsteile Hexahydrophthalsäureanhydrid und 1 Gewichtsteil Dimethylbenzylamin werden in 110 Gewichtsteilen eines Lösungsmittelgemisches aus gleichen Teilen Toluol, Xylol und Butylacetat bei Raumtemperatur gelöst.

In die erhaltene Lösung werden ein Eisenblech und eine aus Kupferdraht bestehende Spule getaucht. Nach Ablüften des Lösungsmittels werden die Gegenstände im Wärmeschrank 16 Stunden bei 110° C aufbewahrt. Das beschichtete Eisenblech zeigt auch bei starker Knickbeanspruchung keine Risse in der Beschichtung. Die imprägnierte Spule lässt sich ebenfalls ohne Rissbildung oder Abplatzen des gehärteten Epoxidharzes mechanisch verformen.

Beispiel 5

100 Gewichtsteile eines aus 4,4'-Dihydroxydiphenyldimethylmethan und Epichlorhydrin hergestellten Epoxidharzes mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 400 werden bei 120° C aufgeschmolzen und bei dieser Temperatur mit 30 Gewichtsteilen Rizinusöl und 30 Gewichtsteilen Phthalsäureanhydrid verrührt. Die Mischung wird in eine mit Trennmittel versehene Metallform gegossen, die 15 Stunden auf 120° C und anschliessend 5 Stunden auf 150° C erhitzt wird.

Es entsteht ein schwach gelb gefärbtes, transparentes Formteil, das trotz der hohen Zugfestigkeit von 700 kp/cm² eine Dehnung von 9 % aufweist.

Beispiel 6

Die Mischung des Beispiels 1 wird auf entrostete und entfettete Stahlbleche gegossen, die zum Zweck der Herstellung einer Verklebung übereinandergelegt und bei einem Druck von 1 kp/cm² während 4 Stunden bei 80° C und anschliessend 6 Stunden bei 140° C aufbewahrt werden.

Die hergestellte Verklebung weist eine hohe Klebkraft auf, die beim Erwärmen auf 80° C und Abkühlen auf -10° C erhalten bleibt. Beim Biegen der übereinandergeklebten Bleche wird die Klebfuge nicht zerstört.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zum Härten von Epoxyverbindungen mit mehr als einer Epoxygruppe pro Molekül unter Zusatz eines Flexibilisators, dadurch gekennzeichnet, dass als Flexibilisator Rizinusöl verwendet wird.

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft
Vertreter: Bovard & Cie., Bern